

3B10

多層有機 EL 素子の電界誘起 2 重共鳴 SFG 分光

(産総研¹・CEREBA²) ○宮前孝行^{1,2}・高田徳幸^{1,2}・筒井哲夫²

Electric-field induced doubly resonant SFG spectroscopy for the multi-layered OLED under operation

(AIST¹, CEREBA²) Takayuki Miyamae^{1,2}, Noriyuki Takada^{1,2}, Tesuo Tsutsui²

【序】近年目覚ましい発展が見られる有機デバイスの中でも、高効率・長寿命の有機 EL 素子 (OLED) は 2 つの電極に機能分離された多層の極薄有機層がサンドイッチされた構造を有している。さらに実際に動作中の OLED 内部で各有機層や電極界面でどのように電荷が移動・蓄積しているかは OLED の動作機構、劣化解析において極めて重要な課題であるが、素子を組み上げた後はその内部の有機層の挙動を分子レベルで詳細に調べる手法がないのが現状である。この多層構造を有する OLED に対して、我々は可視光を波長可変した和周波発生 (SFG) 分光を用い、さらに素子に電圧を印加することで引き起こされる電界誘起効果を利用することで、実動作条件における OLED 内部のその場観察を試みた。

【実験】SFG の測定には既報の 2 波長可変 SFG 分光装置を使用した¹⁾。SFG の測定で偏光は SFG 光、可視光、赤外光すべて P 偏光で行った。SFG の可視励起波長は 460 nm で SFG 測定を行った。レーザー照射による素子のダメージを極力軽減するため、可視光は ND フィルターで 5 μ J 以下に減光して使用した。OLED 素子は Fig. 1 に示す構造のものを作製して使用し、レーザー光は基板として使用した CaF₂ 側から入射した。また各々の化合物の構造式は Fig. 2 に示した。出てきた SFG 光は、長波長フィルターとプリズム分光器とグレーティング分光器で SFG 光のみを選別し、PMT で検出した。この OLED 素子の輝度の半減期寿命は 1000 cd で 10000 時間以上と見積もられた。

【結果と考察】Fig. 2 に OLED 素子に電圧を印加しながら測定した SFG のスペクトルを示す。ここでプラス側が正バイアス、マイナス側は逆バイアスを印加しながら測定したことを示す。正バイアスを印加すると、0V で明瞭に見えていた、1385, 1468, 1503, 1592 cm^{-1} のピーク強度が弱くなり、これに変わって 1584 と 1610 cm^{-1} のピーク強度が顕著に増加する現象が見られた。また逆バイアスを印加すると、今度は 1385, 1468, 1503, 1592 cm^{-1} のピーク強度が電圧に応じて強くなる現象が観測された。

正バイアスおよび逆バイアスで顕著な変化が見られるピークについて、その帰属を行うために各化合物蒸着膜の SFG スペクトルの測定結果を Fig. 3 に示す。試料は Al 蒸着膜上に真空蒸着したものを使用した。また、可視光励起波長は CBP を除き 460 nm を使用した。CBP については可視域に吸収を持たないために明瞭なピークを見ることができなかったため、励起

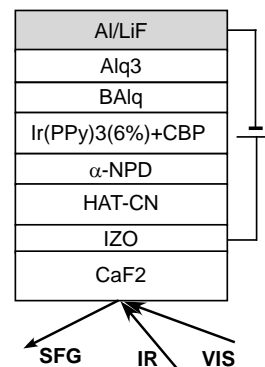


Fig. 1 多層 OLED 素子構成と SFG の実験配置。

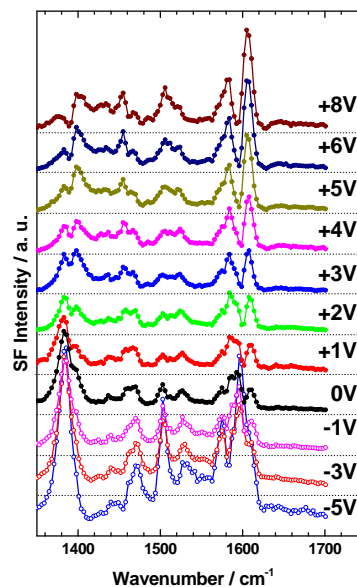


Fig. 2 多層 OLED 素子の電界誘起 2 重共鳴 SFG

波長を 420nm で測定した結果を示してある。Alq₃は、1385、1503、1589、1610 cm⁻¹に特徴的なピークを有する¹⁾。また、α-NPDは1588と1610cm⁻¹にピークを有していることが分かる。これらのスペクトルと先のFig. 2のスペクトルを比較すると、正バイアスで強く増強された1584と1610 cm⁻¹のピークはα-NPD由来、逆バイアスで強く増強されたピークはAlq₃由来であると考えられる。

SFG 強度は SHG と同様、対象とする系に電界がかかった場合、

$$I_{SFG} = P^2 = |\chi^{(2)} + \chi^{(3)} E_0|^2 I_{vis}(\omega) I_{IR}(\omega)$$

によって信号強度が強くなることが知られている(電界誘起効果)²⁾。この式から電場により応答する成分($\chi^{(3)}$)の寄与により、SFG ピーク強度は2乗に比例して増加するが、α-NPD由来、Alq₃由来のいずれもこの関係を満足する変化を示している。有機電界効果トランジスタでは同様の電界誘起効果でSFGの非共鳴バックグラウンドの信号の増強がとらえられているが^{3,4)}、本研究では分子振動の増強が明瞭に観測されている。これは電界誘起効果と2重共鳴効果が同時に働いているためであると考えられる。

OLEDに正バイアスを印加した時に、電荷は素子内部を移動しているが、この時α-NPDのSFG信号が電界誘起効果によって強く増強されたことから、α-NPD界面のエネルギー障壁により電荷の蓄積が起こっていることが強く示唆される。発光層のホスト材料であるCBPとホール輸送層のα-NPDでは約0.7 eVのホール注入のエネルギー障壁があるため⁵⁾、この界面に電荷が蓄積され、これによって作られた電界による電界誘起効果が正バイアス印加時のα-NPDのSFG信号の増強として観測されたと考えられる。一方逆バイアスにおいては、素子内部での電荷の移動は起きないため、素子内に均一に電界がかかっている状態となる。同様な実験を非共鳴条件で行ってもAlq₃由来のSFGの増加は見られなかったことから、この逆バイアス印加時のAlq₃のSFG強度の増加は、Alq₃の吸収帯と共鳴した、2重共鳴条件下で素子内に電場がかかったことによる電界誘起効果が起こったために引き起こされたSFG信号の増大ではないかと考えられる。

本研究の一部は、科研費基盤研究C(23550213)、ならびに(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から受託したプロジェクト「次世代グリーン・イノベーション評価基盤技術開発」事業の支援を受けたものである。

- 1) T. Miyamae, E. Ito, Y. Noguchi, and H. Ishii, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9551 (2011).
- 2) T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, D. Yamada, and M. Iwamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 072113 (2006).
- 3) T. C. Anglin, D. B. O'Brien, and A. Massari, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17629 (2010).
- 4) H. Ye, A. Abu-Akeel, J. Huang, H. Kaz, and D. Gracias, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6528 (2006).
- 5) Z. B. Wang, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 043303 (2010).

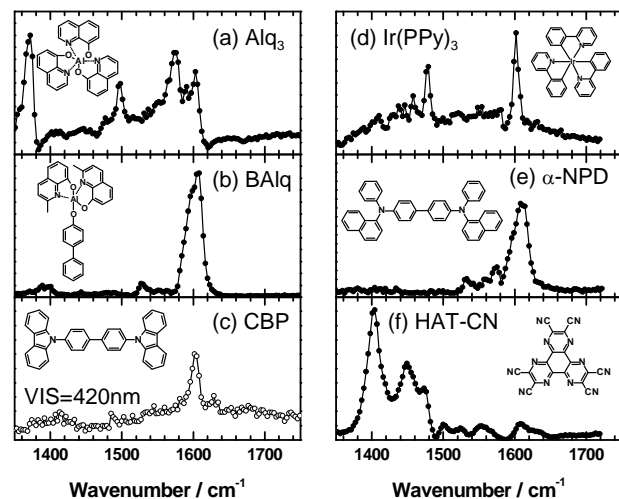


Fig 3 多層 OLED に使用した各化合物の SFG スペクトル。可視励起波長は 460nm。CBP のみ 420nm。

3B11

分子動力学と Langevin 動力学の両立による単分子膜における 分子の膜透過現象の解析

(東北大院・理) 坂口俊, 森田明弘

Analysis of permeation phenomena through molecular films using molecular dynamics and Langevin dynamics

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Suguru Sakguchi, Akihiro Morita

【序】水の蒸発という現象は非常に身近なものであり、19 世紀から様々な研究がされてきた。特に、Langmuir 膜のような単分子膜が覆っている界面からの水の蒸発速度 J_{eva} は、多くの研究結果が報告されている。20 世紀前半には、界面を覆っている直鎖アルコールの炭素鎖数 N が $12 < N < 22$ の範囲で増加すると、水の蒸発速度 J_{eva} が指数関数的に減少することが示されていた¹。2000 年に入って、従来の方法では測定することが出来なかった $N < 6$ の直鎖アルコールが存在する界面での水の蒸発速度 J_{eva} が、硫酸水溶液を用いた真空系の実験によって測定できるようになった²。その結果は $N=4$ 界面の場合、蒸発速度 J_{eva} にほとんど影響を及ぼさず、 $N=6$ 界面の場合僅かな変化が現れたが、長鎖の実験とは対応のつかない結果となった。この違いは、単分子膜の性質によって、水分子の膜透過のダイナミクスが定性的に変化していることを示唆している。界面での物質輸送は、界面化学の基礎であるが、そのダイナミクス・メカニズムは未解決の点が多い。この 2 点の問題を解析する手段として、実際の界面を再現し解析を行うことができるコンピュータシミュレーションが、非常に強力な手法として挙げられる。本研究では、実際に蒸発速度 J_{eva} をコンピュータシミュレーションにより計算することで、界面活性分子と蒸発過程の関係を統一的に理解することが本研究の目的である。

【方法論】蒸発速度 J_{eva} は実験的に、気相の拡散と界面を透過する速度から測定され、特に界面を透過する速度 J_{sur} は $J_{sur} = 0.25\Delta c\bar{v}\alpha$ で記述される。 Δc は飽和濃度からのずれ、 \bar{v} は熱平衡速度、 α は取り込み確率(= 液相に取り込まれた粒子数 / 界面に衝突した粒子数)である。これより、 α のみが J_{sur} を決定する界面の情報であることがわかる。この物理量 α をシミュレーションで算出し、実験結果と比較する。

しかしながら、単分子膜を透過するような比較的長時間かつ rare event のダイナミクスを MD を用いてサンプリングすることは難しい。そこで透過する水分子のみに着目し、その運動は Langevin 方程式で表す。

$$m \frac{dv(z)}{dt} = -\frac{\partial G(z)}{\partial z} - m\gamma(z)v(z) + R(z, t)$$

m が水分子の質量、 $v(z)$ が水分子の Z 方向の速度、 $G(z)$ が Z 方向の自由エネルギー曲面、 $\gamma(z)$ が摩擦係数、 $R(z, t)$ が時刻 t の時に働く Z 方向のランダム力である。今回の問題では、この摩擦係数 $\gamma(z)$ が Z 方向に大きな空間依存性を持つという特徴があり、蒸発・取り込みのダイナミクス理解に重要な物理量となる。この $G(z)$ と $\gamma(z)$ の 2 つのパラメータを MD から計算する。本研究は、実際に水表面に直鎖アルコールの単分子膜を形成させ $G(z)$ と $\gamma(z)$ を求めた。

【結果】本研究は、①MD から求めた自由エネルギー・摩擦係数曲面、②水分子の取り込みのメカニズム、③水分子が長鎖単分子膜を透過するダイナミクス に集約することができる³。

① 自由エネルギー曲面および摩擦係数曲面の一例として、表面過剰量 5.0 nm^2 の $N=16$ 界面における結果を Fig.1 として載せた。自由エネルギー曲面および摩擦係数がバルク領域で取るべき値に収束していることが確認される。炭素鎖が伸びる過程において、それに伴い自由エネルギー曲面にバリアできることが確認され、これより、気相側からの水分子の取り込みが阻害されることが理解された。

② 長鎖の単分子膜を水分子が透過し、液相に到達する過程において、多数の液相の水分子が Water finger の構造を介して、炭素鎖の中に存在する状態から結合していることが分かった。それをまとめたものが Fig.2 である。この Water finger 形成前後において自由エネルギーがピークを迎え、かつ溶媒和構造が大きく変化することが MD の結果より理解された。

③ Langevin dynamics を用いて算出した取り込み確率 α の結果を Fig.3 にまとめる。この結果では、炭素鎖の長さ N に対して取り込み確率 α が指数関数的に減少していることがわかる。図中の直線の傾きは、長鎖の単分子膜での実験結果¹ とほぼ等しいものであり、 $N=4$ の単分子膜は蒸発速度を減少させる働きがあることが確認された。 $N=4$ の単分子膜が蒸発速度に影響を及ぼさないという実験結果は、その溶液中の硫酸イオンの影響によることが明らかとなった。

【参考文献】

- (1) Barnes, G. T. *Colloid Surface A* **1997**, *126*, 149.
- (2) Lawrence, J. R.; Glass, S. V.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7449
- (3) S. Sakaguchi and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064701.

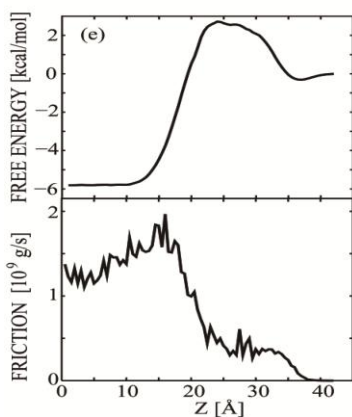


Fig.1 表面過剰量 5.0 nm^2 の $N=16$ の直鎖アルコールに覆われた水界面における、自由エネルギー曲面と摩擦係数曲面

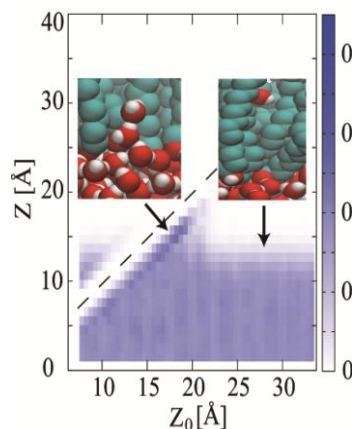


Fig.2 水分子を Z_0 位置に固定した時の、固定した水分子直上・直下の水界面の密度分布、および2点での MD スナップショット

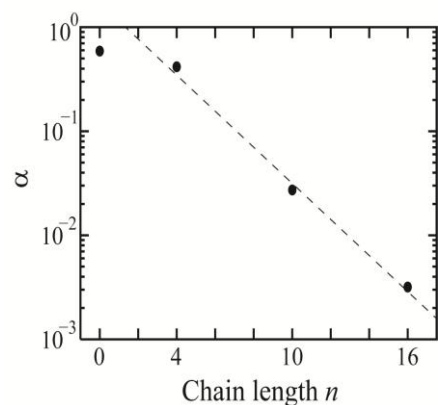


Fig.3 Langevin dynamics で計算した、炭素鎖の長さ N に対する取り込み確率 α 。図中の点線は $N=4, 10, 16$ の結果を直線で結んだものである

3B12

スメクチック液晶単分子膜のマイクロダイナミクス解析

(北里大 理¹, 早大 先進理工²) 渡辺 豪¹・多辺 由佳²

Microscopic dynamics of smectic liquid crystalline monolayers

(Kitasato Univ.¹, Waseda Univ.²) Go Watanabe¹ and Yuka Tabe²

【序論】

疎水性のスメクチック液晶を水面上に展開することで容易に作製できる液晶性単分子膜は、安定した一層構造を有しており、理想的な二次元系として古くから研究の対象とされている。スメクチック単分子膜については、これまでに多くの特徴的な物性や非線形現象が実験・理論の両面から確かめられている¹⁻³。しかしながら、重要な基礎物性である膜面内拡散については、未だ完全には解明されていない。類似した構造である生体膜における脂質分子やスメクチック液晶にドーピングされた異方性粒子は、平均二乗変位が異常な拡散をする ($\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha, \alpha < 1$) という報告があるが、これらの性質は系の複雑性に起因しており、シンプルな二次元系においても同様の傾向を示すとは限らない。そこで本研究では、分子動力学 (MD) 計算を用いて、二次元スメクチック液晶の面内拡散についてマイクロな観点から解析を行った。

【研究概要】

MD 計算は、汎用プログラム Gromacs 4.5 を用いて行った。計算対象とした棒状液晶分子はアキラル液晶 4'-hexyloxy-phenyl-2-(5-octyl)pyrimidine (略称 P-608) であり、その分子構造と相系列を Fig. 1 に示した。

系は P-608 液晶 256 分子から構成されている。下部に固定層を置かずに安定的な単分子膜を実現させるために、液晶分子の末端原子には、層法線方向に対してのみ働く拘束力を付与している。本計算のモデルでは、分子占有面積を一定にし、温度変化のみで、単分子膜のティルト相転移を実現することが可能である。

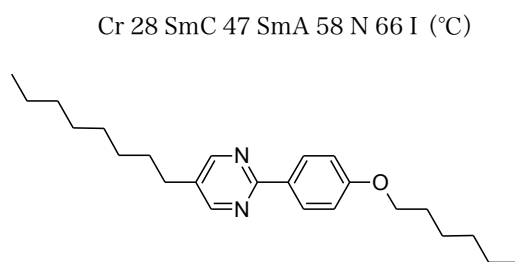


Fig. 1 計算対象とした棒状液晶 P-608 の分子構造と相系列

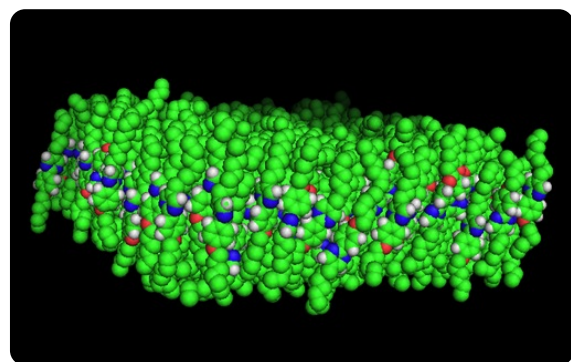


Fig. 2 スメクチック C 単分子膜の MD シミュレーション図

【結果】

まず、分子が層法線から傾いたスメクチック C 単分子膜について MD 計算を行い、平衡状態における液晶分子の平均二乗変位 (MSD) を解析した (Fig. 3)。この結果から、初期の短時間 (~1 ns) では液晶分子はブラウン運動と比較して速い拡散をしていることが分かる。しかしながら、その後は時間に対して線形に変位は増加していることから、系は粘性が支配的な通常の流体のように振る舞っていると確認できた。

通常拡散時における膜面内拡散係数は、二次元の Einstein の関係式より $\sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められる。そして、この値から算出した粘性係数は $\sim 10^{-8} \text{ kg/s}$ で、光学実験で得られているスメクチック液晶自己保持膜の粘性係数 η_0 と良い一致を示している。

さらに、面内拡散と分子配向との相関を調べるために、配向ベクトルと平行な方向と垂直な方向の MSD を計算し、Fig. 3 に示した。これらの MSD を比較すると、膜を構成している液晶分子は配向ベクトルに平行な方向に対してより拡散しやすいことが分かる。本結果から、膜面内対称性が破れた二次元スメクチックでは、分子の面内拡散が異方的であるという知見が新たに得られた。

次に、分子長軸が層方向に平行に配列したスメクチック A 単分子膜についても同様に MSD の解析を行い (Fig. 4)、面内拡散係数を求めた。得られた拡散係数はリン脂質二分子膜と同程度であり、スメクチック C 単分子膜よりも大きい値であった。また、拡散係数より算出した粘性係数は、前述のスメクチック C 単分子膜と比較して明らかに小さい値であり、定性的にバルクのスメクチック相と同様の傾向を示している。

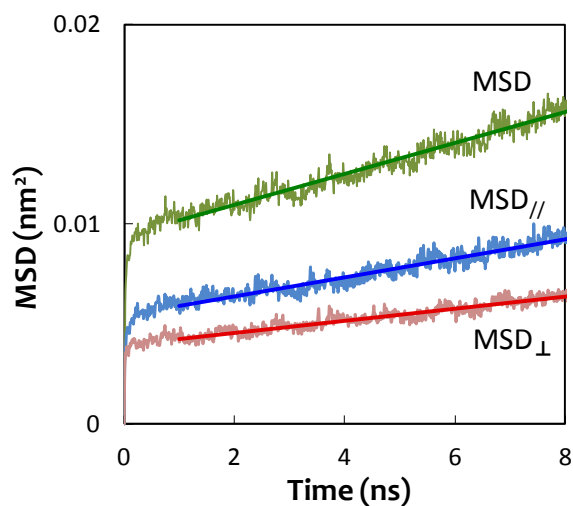


Fig. 3 スメクチック C 単分子膜における分子の平均二乗変位 (MSD: 通常の内、MSD_{//}: 配向ベクトルに平行方向、MSD_⊥: 配向ベクトルに垂直方向)

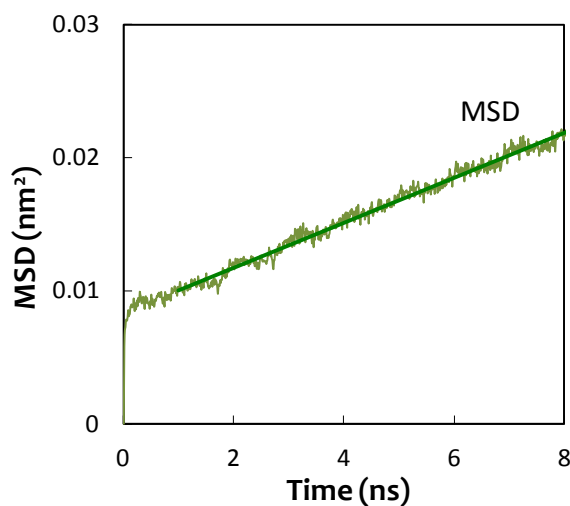


Fig. 4 スメクチック A 単分子膜における分子の平均二乗変位

【参考文献】

1. M. N. G. de Mul and J. A. Mann, *Langmuir* **10**, 2311-2316 (1994)
2. V. M. Kagner, H. Möhwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779-819 (1999).
3. R. Reigada, F. Sagués, and A. S. Mikhailov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 038301 (2002)

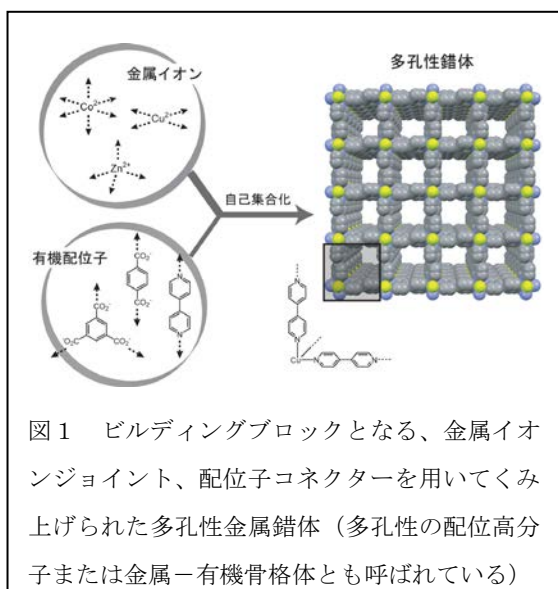
多孔性金属錯体によるメゾスコピック化学

(京大 WPI-iCeMS/ ERATO) 北川 進

Mesoscopic Chemistry by Porous Coordination Polymers
(WPI-iCeMS, Kyoto University/ERATO) Susumu Kitagawa

空間構造の形成および機能を発現する上で配位結合が主要な役割を演ずる空間を「配位空間」と捉え、ナノサイズの空間（ナノ空間）を分子レベルで精密制御する新しい化学の展開を行っている¹⁾。ナノサイズの空間を提供する物質、たとえば活性炭やゼオライト、カーボンナノチューブなどはその微小空間の効果によって機能を発現する事から、基礎科学的、応用的両側面から注目を集めてきた。一方、ナノサイズの空間物質の重要性が益々増してきているにもかかわらず、その細孔を分子レベルで精密合成する技術はこれまで充分ではなかった。この分子組み上げで非常に有用な手法が、「自己集合」、を活用する化学的合成である。我々は、特にこの化学を進める鍵は「配位結合」にあると考えている。配位結合は、共有結合ほど強くはなく、水素結合ほどは弱くはない結合である。構成分子と金属イオンは、この結合を利用してマイルドな条件下で自動的に、多様な構造体に組み上がることができる。これらは多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer (PCP)）または金属-有機骨格体（Metal-Organic Frameworks(MOFs)とも呼ばれる。PCPは優れた構造および機能の設計性、高い比表面積と空隙率を持つため、様々な分野の研究者が短期間で参入し、その科学は爆発的な広がりをもって著しい発展を遂げつつある（年間2400以上に及ぶ論文が発表されている²⁾。

図1はビルディングブロックを用いて主要な空間モチーフを組み上げる道筋を示した。金属イオン（コネクター）と多座配位子（リンカー）の溶液を混合することで、無限骨格を持つPCP結晶が合成できる。通常では数ミクロンから数ミリメートルのバルク結晶として得られるが、我々は最近、配位モジュレーション法と呼ばれる結晶核生成および結晶成長の制御法を開発し、ナノメートルから数百ナノメートルサイズの結晶の合成に成功した³⁻⁵⁾。このメゾスコピック領域のPCPを得て、この領域に特徴ある現象、機能が見いだされつつある。この合成技術に加えてナノ空間を、「ポテンシャル傾斜と配置」や「エネルギーの蓄積やフロー」の視点から構築することで、電荷輸送、プロトン輸送などの化学的、物理的に重要な機能を自在に創成することが可能となる。また空間に取り込まれる分子集団の量子効果に基づく物性が見いだされうる⁶⁻⁸⁾。



「配位空間の化学」は全く新しい視点の「空間のナノサイエンス・テクノロジー」であり、これから創出される配位空間物質は、実際、環境、エネルギー、バイオ課題にかかわる気体分子（ H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , NO_x , SO_x など）を自在

に捕獲、貯蔵、変換、ひいては材料化する基盤技術の創成が期待されている⁹⁻¹⁰⁾。

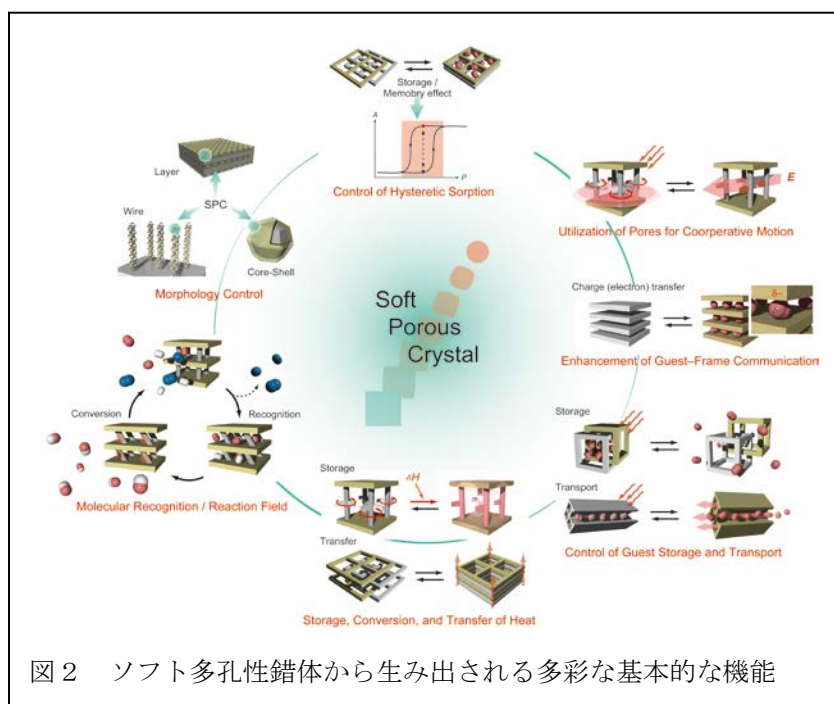


図2 ソフト多孔性錯体から生み出される多彩な基本的な機能

PCPの特徴として、柔らかさからくる応答性が挙げられる。すなわち、分子の吸脱着によって、結晶性を維持しながら構造が大きく変化する構造柔軟性である。気体分離材料として、ゼオライトや活性炭のような既存の多孔性材料は、細孔サイズや形によって気体分子の選択的吸着を達成している。したがって、サイズの大きさがほとんど変わらない気体の分離は困難となる。これらの

サイズの近い気体の選択的吸着には、特定の気体に対して「あたかも人の手でつかむような」多点認識能があれば、たとえ弱い相互作用でも選択的に特定の気体分子をとらえることが可能となる。PCPは、このような対象分子に合わせてとらえる構造の柔らかさを有し、且つゲスト分子との相互作用を制御できる物質群である。これをソフトな多孔性結晶 (Soft Porous Crystal, SPC) と名付けた¹¹⁾。図2にはこの材料が生み出す新しい機能についてまとめた。SPCは従来にない選択吸着、分離能を実現することができる (C_2H_2/CO_2 ⁹⁾、排ガスから CO_2 、 NO/O_2 ¹⁰⁾ 等)。このSPCはまた、結晶サイズや形状の制御も自在にできるため多様な応用も期待されている。

多孔性金属錯体の細孔には新しい科学が非常に多く存在する、“ナノ空間場”であり、私たちは小分子のみならず高分子の関わる物性¹²⁾、光応答および光制御¹³⁻¹⁵⁾、イオン輸送、伝導^{8,16)}など多様な機能を生み出している。最近、ナノ～メゾ～マクロの領域に渡り階層性構造を持つPCP複合体の合成法 (Coordination replication 法) の開発に成功し、¹⁷⁾ このサイエンスは益々広がりつつある。

文献

- 1) S. Kitagawa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Reviews*, **2007**, 251, 1 (Special Issue of Coordination Space).
- 2) S. Kitagawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. (Review)*, **2004**, 43, 2334. 3) T. Tsuruoka, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4739. 4) A. Umemura, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15506. 5) D. Tanaka, et al., *Nature Chem.* **2010**, 2, 410. 6) R. Kitaura, et al., *Science*, **2002**, 298, 2358. 7) S. Kitagawa, *Nature*, **2006**, 441, 584. 8) S. Bureekaew, et al., *Nature Mater.*, **2009**, 8, 831. 9) R. Matsuda, et al., *Nature*, **2005**, 436, 238. 10) S. Shimomura, et al., *Nature Chem.* **2010**, 2, 633. 11) S. Horike et al., *Nature Chem. (Review)*, **2009**, 1, 695. 12) T. Uemura, et al., *Nature Comm.* **2010**, 1, 83. 13) H. Sato, et al., *Nature Mater.* **2010**, 9, 661. 14) Y. Takashima, et al., *Nature Comm.* **2011**, 168, 1. 15) N. Yanai, et al., *Nature Mater.* **2011**, 10, 787. 16) S. Horike, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7612. 17) J. Reboul, et al., *Nat. Mater.* **2012**, 11, 717.